

Rec'd PCT/PTO 03 AUG 2005

544,296

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



10/544296

(43) 国際公開日
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/069953 A1

- (51) 国際特許分類7: C09K 3/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001215
- (22) 国際出願日: 2004年2月5日 (05.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-029938 2003年2月6日 (06.02.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): NOK 株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門1丁目12番15号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 雨宮 崇 (AMEMIYA, Takashi) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県
- 藤沢市辻堂新町4-3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP). 工藤 正嗣 (KUDO, Masashi) [JP/JP]; 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP). 緒方 千代太 (OGATA, Chiyo) [JP/JP]; 〒8692231 熊本県阿蘇郡阿蘇町永草2089 NOK株式会社内 Kumamoto (JP). 岡村 達生 (OKAMURA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒8692231 熊本県阿蘇郡阿蘇町永草2089 NOK株式会社内 Kumamoto (JP). 大塚 雅也 (OTSUKA, Masaya) [JP/JP]; 〒8692231 熊本県阿蘇郡阿蘇町永草2089 NOK株式会社内 Kumamoto (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/統葉有/

(54) Title: FLUORORUBBER BASE SEALANT COMPOSITION AND FLUORORUBBER BASE SEALANT

(54) 発明の名称: フッ素ゴム系シール材用組成物及びフッ素ゴム系シール材

(57) Abstract: A fluororubber base sealant composition comprising 100 pts.wt of fluororubber, the fluororubber being a copolymer composed of 20 to 23 mol% of perfluoromethyl vinyl ether, 60 to 70 mol% of vinylidene fluoride, 10 to 20 mol% of ethylene tetrafluoride and 0 to 10 mol% of propylene hexafluoride (the sum of these: 100 mol%) together with a brominated and/or iodized unsaturated fluorohydrocarbon for crosslinking sites; 2 to 50 pts.wt. of bituminous fine powder; 0.5 to 6 pts.wt. of organic peroxide; and 1 to 10 pts.wt. of polyfunctional monomer. There is further provided a sealant obtained by vulcanizing this composition. This sealant excels in heat resistance, cold resistance and fuel oil resistance.

(57) 要約:

パーフロロメチルビニルエーテル20~23モル%、フッ化ビニリデン60~70モル%、四フッ化エチレン10~20モル%、六フッ化プロピレン0~10モル% (これらの合計100モル%)、及び架橋部位用としての臭素化及び/又はヨウ素化不飽和フロロ炭化水素からなる共重合体であるフッ素ゴム100重量部と、瀝青質微粉末2~50重量部、有機過酸化物0.5~6重量部、多官能性モノマー1~10重量部を含有するフッ素ゴム系シール材用組成物及び該組成物を加硫したシール材。本発明のシール材は、耐熱性、耐寒性、耐燃料油性に優れる。

WO 2004/069953 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

フッ素ゴム系シール材用組成物及びフッ素ゴム系シール材

5

発明の技術分野

本発明は、自動車燃料用フッ素ゴム系シール材形成用として好適なフッ素ゴム系シール材用組成物および自動車燃料用として好適なフッ素ゴム系シール材に関する。さらに詳しくは、本発明は、耐熱性、耐寒性、耐燃料油性に優れ、自動車燃料油用として好適なフッ素ゴム系シール材が得られるようなフッ素ゴム系シール材用組成物および得られたシール材に関する。

従来技術の問題点

15 自動車燃料用シール材としては、燃料タンク等からの燃料油漏れを完璧に防止し得る「耐燃料油性」が求められており、これまでフッ素ゴムを中心を使用されている。しかも、一般に使用される炭化水素燃料であるガソリンの他に、燃焼効率などの面でエーテルやアルコールなどの含酸素燃料も使用されつつある。

20 含酸素燃料に対しては、シール材中のフッ素含有量を増加させることで、対応可能であるが、フッ素含有量を増加させるとシール材の耐寒性が悪化し、冬季の寒冷地などでは燃料漏れを生じる可能性がある。しかしながら、シール材中のフッ素含有量を減少させると、耐寒性は良好になるが含酸素燃料に対しての耐性がなくなってしまうという問題点があり、耐燃料油性と耐寒性の両者を同時に満足させることでさえも、非常に困難である。

このため、耐熱性はもとより、耐寒性、耐燃料油性に優れ、特に自動車燃料用フッ素ゴム系シール材として好適に使用し得るシール材の開発が求められている。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、フッ素ゴムの耐寒性、耐燃料性、耐熱性を改善することにより、
5 自動車燃料用インジェクターなど、自動車燃料と接する部位等でシール材として好適に使用できる、シール材用組成物を提供することを目的としている。

また、本発明は、フッ素ゴムの耐寒性、耐燃料性、耐熱性を改善することにより、自動車燃料用フッ素ゴム系シール材として好適に使用し得るシ
10 ル材を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係るフッ素ゴム系シール材用組成物は、
含臭素および/または含ヨウ素化合物に由来する架橋部位を有し、過酸化
15 物架橋が可能な共重合体であり、その共重合体の成分単位組成が、
(a) パーフロロメチルビニルエーテル成分単位 20～23モル%、
(b) フッ化ビニリデン成分単位 60～70モル%、
(c) 四フッ化エチレン成分単位 10～20モル%、
(d) 六フッ化プロピレン成分単位 0～10モル% ((a)～
20 (d) の合計100モル%)、
および
(e) 架橋部位用として上記成分単位(a)～(d)の合計100モル%に対して少量の臭素化および/またはヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位、
であるフッ素ゴムと、
25 該フッ素ゴム100重量部に対して、
瀝青質微粉末を2～50重量部と、
有機過酸化物を0.5～6重量部と、
多官能性モノマーを1～10重量部と

を含有することを特徴としている。

本発明に係る上記フッ素ゴム系シール材用組成物は、燃料油、潤滑油、作動油等の油類；芳香族炭化水素；脂肪族炭化水素；アルコールのうちの何れかの収容物のシール材形成用として好適に用いられ、特に、自動車燃料用フッ素ゴム系シール材形成用として好適に用いられる。
5

本発明に係るフッ素ゴム系シール材は、上記に記載のフッ素ゴム系シール材用組成物を架橋してなることを特徴としている。

本発明に係る上記フッ素ゴム系シール材は、燃料油、潤滑油、作動油等の油類；芳香族炭化水素；脂肪族炭化水素；アルコールのうちの何れかの収
10 容物のシール材用として好適に用いられ、特に、自動車燃料用フッ素ゴム系シール材用として好適に用いられる。

本発明に係る上記フッ素ゴム系シール材は、JIS K 6261に規定のTR試験における、シール材のTR10値が-26°C以下であり、かつ、
JIS K 6258に規定された、25°C、168時間でのメタノールによるシール材の膨潤量が+30%以内であることが好ましい。
15

本発明に係る上記組成物を架橋（加硫）すれば、フッ素ゴムの耐寒性、耐燃料性、耐熱性が改善され、自動車燃料用インジェクターなど、自動車燃料油やアルコール混合油等と接する部位、あるいはこれら燃料油が蒸気等として存在する部位で使用されても、燃料油などによりシール材が膨潤
20 あるいは界面で剥離せず、燃料油の透過、燃料油の漏れ、シール材の劣化、腐食、変質、崩壊、変形などの発生がないか、あっても極めて少なく、「耐燃料油性」に優れ、また、冬季の寒冷地など極低温下におかれても、シール材の硬化、ひび割れ（低温脆化）などの発生がなく「耐寒性」に優れ、シール材として好適に使用できるフッ素ゴム系シール材が得られ、これら
25 のシール材は上記用途に好適に使用できる。

このフッ素ゴム系シール材は、耐熱性、耐寒性、耐燃料油性がバランス良く優れており、上記用途に、中でも自動車燃料用フッ素ゴム系シール材として好適に使用される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る自動車燃料用フッ素ゴム系シール材をインジェクタ用Oーリングとして用いた態様を示す説明図である。

図2は、本発明で用いられる燃料シール試験方法を説明する説明図である。

[符号の説明]

1 ……上部治具、

2 ……下部治具、

2 a ……下部治具の上面、

10 3 ……「P—24」Oリング、

4 ……平面リング状の溝、

5 ……貫通孔、

5 a ……孔内の下部、

6 ……プレス、

15 10 ……低温試験用治具、

a ……フッ素系不活性液体（商品名「フロリナートFC77(R)」、米国3M社製）。（(R)は登録商標を示す。以下同様。）

発明を実施するための最良の形態

20

以下、本発明に係るフッ素ゴム系シール材用組成物およびフッ素ゴム系シール材について具体的に説明する。

[フッ素ゴム系シール材用組成物]

25 本発明に係るフッ素ゴム系シール材用組成物（シール材用組成物、組成物等とも言う。）は、以下に詳述する過酸化物架橋可能なフッ素ゴムと、瀝青質微粉末と、有機過酸化物と、多官能性モノマーとを含有している。

<過酸化物架橋可能なフッ素ゴム>

本発明で用いられる過酸化物架橋可能なフッ素ゴムは、含臭素および/または含ヨウ素化合物に由来する架橋部位を有しており、このようなフッ素ゴム（含フッ素共重合体）は、パーフロロメチルビニルエーテル（PMVE）から誘導される成分単位（a）（以下、単に、パーフロロメチルビニルエーテル（PMVE）成分単位、成分単位（a）などと略称する。他の成分についても以下同様に略称する。）を20～23モル%、好ましくは20.5～22.5モル%と、フッ化ビニリデン（VdF）成分単位（b）を60～70モル%、好ましくは60～65モル%と、四フッ化エチレン（TFE）成分単位（c）を10～20モル%、好ましくは12～18モル%で含み、および六フッ化プロピレン（HFP）成分単位（d）を必要により0～10モル%、六フッ化プロピレン成分単位（d）を含む場合には、好ましくは0.5～8モル%の量（これらの共重合成分単位（a）～（d）の合計：100モル%とする。）で、及び、上記含フッ素共重合体中の上記共重合成分単位の合計（(a)+(b)+(c)+(d)）100モル%に対して、架橋部位用として（e）臭素化および/またはヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位を少量、例えば、0.01～3モル%の量で、含有してなる含フッ素共重合体である。

臭素化および/またはヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位形成用のモノマーとしては、1-ブロモ-2-ヨードパーフロロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフロロエタンなどが挙げられる。

このような過酸化物架橋可能なフッ素ゴム（含フッ素共重合体）は、常法に準じて製造される。

このような過酸化物架橋可能なフッ素ゴムは、例えば、（1）特公昭53-4115号公報、特にその第3頁第6段目第34行～第4頁第8段目23行に記載の方法（米国、イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー社出願）、

（2）特公平1-57126号公報、特にその第6頁第11段目第17

行～同頁第12段目第33行に記載の方法（日本メクトロン（株）出願）、あるいは、

(3) 特公平2-19129号公報、特にその第3頁6段目第38行～第4頁第7段目第44行目に記載の方法（日本メクトロン（株）出願）などに準拠して製造される。
5

なお、この含フッ素共重合体中においては、用いられた各モノマーは、その炭素・炭素2重結合部位で2重結合が開裂して単結合のモノマーユニット（重合単位、成分単位などとも言う。）となり、隣接するモノマーユニットと互いに結合（連結）しているものと考えられる。そして、得られた10 含フッ素共重合体では、用いられた含フッ素单量体由來の含フッ素成分単位が、ランダムあるいは規則的に配列している。含フッ素共重合体中の各成分単位の組成比は、赤外線吸収スペクトル、¹⁹F-NMRなどを用いて、常法により求められる。

このような過酸化物架橋可能なフッ素ゴム（未加硫ゴム、未架橋の含フ15 ッ素共重合体などとも言う。）のムーニー粘度（JIS K 6300準拠、ML₁₊₁₀, 121°C）はゴム加工上10～120、好ましくは20～80であることが望ましいが、特に制限はない。

<瀝青質微粉末>

瀝青質微粉末としては、石炭を粉碎し、平均粒径 ϕ 1～10 μm、好ま20 しくは3～8 μmに微粉末化したものを使用でき、過酸化物架橋可能なフッ素ゴム（FKM）100重量部に対して、通常2～50重量部、好ましくは5～30重量部の量で用いられる。

瀝青質微粉末の配合量が特に2重量部未満では、添加効果すなわち、瀝青質微粉末を添加することで、シール材の耐熱性が向上し、長寿命化が可能になるなどの効果が見られず、一方、特に50重量部を超える量で添加すると、配合物の粘度が高すぎて、混練や成形に支障をきたす傾向がある。
25

<有機過酸化物>

有機過酸化物としては、一般にゴムに使用可能なものであれば特に制限

なく使用でき、過酸化物架橋可能なフッ素ゴム（FKM）100重量部に対して、通常0.5～6重量部、好ましくは1～5重量部の量で用いられる。

有機過酸化物の配合量が、特に0.5重量部未満では、充分な架橋密度5が得られず、また特に6重量部を超えると、発泡により架橋成形物が得られなかつたり、得られてもゴム弾性、伸びが低下する傾向がある。

有機過酸化物としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1,1-ジ（第3ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、1,3-ジ（第3ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベゾイルパーオキシ）ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4-ジ（第3ブチルパーオキシ）バレレートなどが挙げられる。

<多官能性モノマー>

多官能性モノマーとしては、一般にゴムに使用可能なものであれば、特に制限なく使用でき、過酸化物架橋可能なフッ素ゴム（FKM）100重量部に対して、通常1～10重量部、好ましくは2～8重量部の量で用い20られる。

多官能性モノマーの配合量が過酸化物架橋可能なフッ素ゴム（FKM）100重量部に対して、特に1重量部未満では、充分な架橋密度が得られず、また、特に10重量部を超える量で用いても、発泡により、架橋成形物が得られなかつたり、得られても弾性、伸びが低下する傾向がある。

25 多官能性モノマーとしては、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミドなどが挙げられる。

<その他の配合成分>

ゴム組成物中には、以上の必須成分以外に、ゴムの配合剤として、カーボンブラック、ホワイトカーボンなどの補強剤；

タルク、クレー、グラファイト、珪酸カルシウムなどの充填剤；

5 ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックスなどの加工助剤；

酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの受酸剤；

老化防止剤；可塑剤；

など、ゴム工業で一般的に使用されている配合剤が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。

10 このような配合組成の架橋性含フッ素共重合体組成物（フッ素ゴム系シール材用組成物）を得るには、上記成分を配合し、該組成物が加硫（架橋）されないような温度、圧力条件、例えば、常温、常圧下に、必要により攪拌、混練等すればよい。なお、この攪拌・混練の際には、インターミックス、ニーダー、バンパリーミキサーなどの混練機またはオープンロールなどを使用することができる。

<架橋（加硫）>

架橋（加硫）成形体であり、特に自動車燃料用フッ素ゴム系シール材に代表される用途に好適に使用されるフッ素ゴム系シール材（単に、シール材とも言う。）を調製するには、圧縮成型、移送成型、射出成型、押出成型、

20 カレンダー成型等の一般のゴム成型法を適宜利用でき、例えば、上記フッ素ゴム系シール材用組成物（配合物）を、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレスなどを用いて、通常、150～200°Cで3～60分程度加熱（一次加硫）する。さらに、必要に応じて、加熱オーブンなどを用いて、通常、150～250°C程度で1～24時間程度加熱（二次加硫）してもよい。

25 なお、上記加硫は、必要により、加圧下に行ってもよく、また上記組成物を、所定の型内に充填して行ってもよい。

このような架橋反応においては、架橋性含フッ素共重合体中より臭素またはヨウ素が有機過酸化物により脱離され、その脱離部分に多官能性モノ

マーが反応・結合して架橋構造が形成されているものと考えられる。

<シール材の用途>

このようにして得られるシール材は、加硫成形品であり、耐燃料油性と耐寒性にバランス良く優れ、耐熱性等にも優れているため、その好適な用途としては、燃料インジェクタ（燃料噴射装置）、燃料ポンプ、燃料タンク、燃料配管などにおける、燃料あるいはその気体と接触する部位に使用されるスクイーズパッキン（例：Oーリング、Xーリング、Dーリング、角リングなど。）その他のパッキン、ダイヤフラム、ライニング、ロール、オイルシール等が挙げられ、特に自動車の上記シール用途に好適に用いられる。

10 図1に、本発明のフッ素ゴム系シール材を燃料インジェクタ（燃料噴射装置）のOーリングとして使用した様子を示す。

シール対象としては、自動車燃料油に限定されず、潤滑油、作動油等の油類の他、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコールなども含まれる。

15 このような本発明に係るフッ素ゴム系シール材は、耐低温性の評価基準である、JIS K 6261（加硫ゴムの低温試験方法）に規定のTR試験における、シール材のTR10値が-26°C以下、好ましくは-27°C以下であり、また、耐燃料油性の評価基準である、JIS K 6258（加硫ゴムの耐燃料油浸漬試験方法）に規定された、25°C、168時間での20 メタノールによるシール材の膨潤量が、通常、+30%以内、好ましくは+25%以内であることが望ましい。また、耐熱性の評価基準である、JIS K 6262（加硫ゴムの圧縮永久歪み試験方法）に準じP-24サイズのOリングでの200°C、500時間での圧縮永久歪みが、通常、80%以下、好ましくは75%以下であることが望ましい。

25

[発明の効果]

本発明のフッ素ゴム系シール材、特に自動車燃料用フッ素ゴム系シール材は、上記フッ素ゴム系シール材用組成物、好ましくは上記自動車燃料用

フッ素ゴム系シール材用組成物を加硫(架橋)してなり、常態物性(硬さ、引張強さ、伸び)は元より、耐熱性、耐寒性、耐燃料油性に優れ、自動車燃料用シール材料として好適に用いることができる。

5 [実施例]

以下、本発明に係るフッ素ゴム系シール材用組成物、特に自動車燃料用フッ素ゴム系シール材用組成物および、フッ素ゴム系シール材、特に自動車燃料用フッ素ゴム系シール材について、実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、かかる実施例により何ら限定されるものではない。

10 なお、以下の実施例、比較例などで用いた試験方法、配合成分の組成、物性等は、以下の通り。

<試験方法>

[低温シール試験]

図2は、低温シール試験に用いた治具の断面模式図である。この低温試験用治具10は、下部治具2と、その上面にセットされる上部治具1とかなる。下部治具2の上面2aには、平面リング状の溝4が設けられており、該溝内には、「P-24 O-リング」3が嵌着されている。また、上部治具1には、上下に貫通する孔5が設けられ、孔5内の下部5aには、フッ素系不活性液体(商品名「フロリナート(R)」、米国3M社製)aが入れられ、その液体aの下面は下部治具2の上面2aと接し封止されている。また、上記液体aの上方には、液体aを加圧可能にプレス6が配設されている。

以下の低温シール試験では、このような図2に示す低温シール試験用治具のa部にフッ素系不活性液体(「フロリナートFC77」(R)、米国3M社製)を入れた後、-40°Cの恒温槽に1時間(h)放置する。

その後、図2中、矢印(→)で示すように、プレス6を押し下げて1MPaの圧力をかけ、下部治具2と上部治具1との接合面bからの上記フッ素系不活性液体の漏れの有無を確認する。

[燃料シール試験]

燃料シール試験も、図2に示す治具を用いて行う。

すなわち、燃料シール試験では、図2に示す治具のa部に、フッ素系不活性液体（商品名「フロリナートFC77（R）」、米国3M社製）aに代えて、メタノールを入れた後、25°Cで168時間（h）放置する。その後、メタノールを除去し、代わりに上記フッ素系不活性液体「フロリナートFC77」を入れた後、図2中、矢印（→）で示すように、プレス6を押し下げて、1MPaの圧力をかけ、下部治具2と上部治具1との接合面b部からの上記フッ素系不活性液体「フロリナートFC77」の漏れの有無を確認する。

(イ-1) <FKM (A1)> :

(a1) パーフロロメチルビニルエーテル成分単位 22mol %

(b1) フッ化ビニリデン成分単位 61mol %、

(c1) 四フッ化エチレン成分単位 17mol %、

(d1) 六フッ化プロピレン成分単位 0mol % ((a1)～(d1) の合計 100モル%)、及び架橋部位用として臭素化ヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位を、(a1)～(d1) の合計 100モル%あたり前記少量の量で有する含フッ素共重合体（未架橋フッ素ゴム）、ムーニー粘度（JIS K6300準拠、ML₁₊₁₀, 121°C) 100

(イ-2) <FKM (A2)> :

(a1) パーフロロメチルビニルエーテル成分単位 17mol %

(b1) フッ化ビニリデン成分単位 74mol %、

(c1) 四フッ化エチレン成分単位 9mol %、

(d1) 六フッ化プロピレン成分単位 0mol % ((a1)～(d1) の合計 100モル%)、及び架橋部位用として臭素化ヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位を (a1)～(d1) の合計 100モル%あたり前記少量の量で有する含フッ素共重合体（未架橋フッ素ゴム）、ムーニー粘度（JIS K6300準拠、ML₁₊₁₀, 121°C) 50

(イ-3) <FKM (A3)> :

(a1) パーフロロメチルビニルエーテル成分単位 24mol%

(b1) フッ化ビニリデン成分単位 59mol%,

(c1) 四フッ化エチレン成分単位 17mol%,

5 (d1) 六フッ化プロピレン成分単位 0mol% ((a1)～(d1) の合計 100モル%)、及び架橋部位用として臭素化ヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位を (a1)～(d1) の合計 100モル%あたり少量の量で有する含フッ素共重合体 (未架橋フッ素ゴム)、ムーニー粘度 (JIS K 6300 準拠、ML₁₊₁₀, 121°C) 50

10 (ロ) <N990 カーボン> :

Carbcarb 製、Thermamax N990

(ハ) <瀝青質微粉末> :

平均粒径 6 μm、Keystone Filler & Mfg 製、Mineral Black 325 BA

15

[実施例 1]

<配合物の組成>

FKM (A1)	100 重量部
N990 カーボン	10 重量部
瀝青質微粉末	30 重量部
水酸化カルシウム (受酸剤として)	5 重量部
2,5ジメチル2,5ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン	2 重量部
トリアリルイソシアヌレート	5 重量部

上記組成の配合物を、ニーダーおよびオープンロールにて混練した。この未加硫ゴム組成物の加硫成形は、加硫プレスにより 170°C × 20 分間の一次加硫、および加熱オープンにより 160°C × 2 時間の二次加硫により行い、150mm × 150mm × 2mm (厚) の加硫シートおよびP-24 サイズのOリングを得た。

得られた加硫シートについて、J I S K 6 2 5 3、J I S K 6 2 5
1に準拠して常態物性を測定すると共に、J I S K 6 2 6 1に準拠して
T R 試験を、J I S K 6 2 5 8に準拠して燃料油C中およびメタノー
ル中にて25°Cで168時間(h)放置後の体積変化率を測定し、また J
5 I S K 6 2 6 2に準拠してP-24 Oリングにて200°Cで70時間
(h)および500時間(h)経過後での圧縮永久ひずみを測定した。

また、前記方法にて低温シール試験と、燃料シール試験を行った。

結果を表1に示す。

10 [実施例2]

実施例1において、N990カーボン量を30重量部に、また瀝青質微
粉末量を10重量部に変更した以外は実施例1と同様にして加硫シートお
よびP-24サイズのOリングを得た。

得られた加硫シートおよびOーリングについて実施例1と同様に試験を
15 行った。

結果を表1に示す。

[比較例1]

実施例1において、F KM (A 1)に代えて、F KM (A 2)すなわち、
20 フッ化ビニリデン成分単位74m o 1%、4フッ化エチレン成分単位9m
o 1%、パーフロロメチルビニルエーテル成分単位17m o 1%（これら
成分単位の合計100m o 1%）、及び架橋部位用として臭素化ヨウ素化不
飽和フロロ炭化水素成分単位を上記成分単位の合計に対して前記少量の量
で有する含フッ素共重合体に変更した以外は、実施例1と同様にして加硫
25 シートおよびP-24サイズのOリングを得た。

得られた加硫シートおよびOーリングについて実施例1と同様に試験を
行った。

結果を表1に示す。

[比較例 2]

実施例 1において、FKM (A 1) に代えて、FKM (A 3) すなわち、
ポリマーがフッ化ビニリデン成分単位 59 mol %、4フッ化エチレン成
分単位 17 mol %、パーフロロメチルビニルエーテル成分単位 24 mol
5 1 % (これら成分単位の合計 100 mol %)、及び架橋部位用として臭素
化ヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位を上記成分単位の合計に対して、
前記少量の量で有する共重合体に変更した以外は、実施例 1 と同様にして
加硫シートおよび P-24 サイズの O リングを得た。

得られた加硫シートおよび O リングについて実施例 1 と同様に試験を
10 行った。

結果を表 1 に示す。

[比較例 3]

実施例 1において、N990 カーボン量を 39 重量部に変え、瀝青質微
15 粉末量を 1 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして加硫シートおよ
び P-24 サイズの O リングを得た。

得られた加硫シートおよび O リングについて実施例 1 と同様に試験を行った。

結果を表 1 に示す。

20

[比較例 4]

実施例 1において、N990 カーボンを 1 重量部に変え、瀝青質微粉末
量を 55 重量部に変更したところ、配合物の粘度が高すぎ混練できなかっ
た。

25

[比較例 5]

実施例 1において、2,5ジメチル2,5ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキ
サン量を 0.3 重量部に変更したところ、成形時、架橋密度が上がらなか

った。

[比較例 6]

実施例 1において、2, 5ジメチル2, 5ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン量を8重量部に変更したところ、加硫時に発泡し正常な試験片が得られなかった。

[比較例 7]

実施例 1において、トリアリルイソシアヌレート量を0.5重量部に変更したところ、成形時、架橋密度が上がらず正常な試験片が得られなかつた。

[比較例 8]

実施例 1において、トリアリルイソシアヌレート量を12重量部に変更した以外は実施例 1と同様にして加硫シートおよびP-24サイズのOリングを得た。

得られた加硫シートおよびOーリングについて実施例 1と同様に試験を行つた。なお、耐寒性試験では、試験片を50%伸張させて行う必要があるが、上記のようにして得られた試験片の破断伸びが30%のため、測定不可であった。

結果を表1に示す。

<表 1>

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 8
【常態物性】						
硬さ(テュロメータA)	80	79	80	80	83	95
引張り強さ(MPa)	10.4	14.9	16.9	16.3	14.8	10.6
伸び(%)	230	220	230	230	200	30
【耐寒性】						
TR-10値(℃)	-27	-27	-30	-24	-27	測定不可
【耐燃料油性】						
燃料油C、 25℃×168h						—
体積変化率(%)	+5	+5	+7	+6	+4	
【耐燃料油性】						
メタノール、 25℃×168h						—
体積変化率(%)	+11	+12	+70	+10	+12	
【耐圧縮永久歪み性】						
200℃×70h						—
圧縮永久ひずみ率 (%)	20	25	37	43	38	
【耐圧縮永久歪み性】						—
200℃×500h						—
圧縮永久歪み率(%)	57	72	95	99	96	
【低温シール試験】	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れあり	漏れなし	漏れなし
【燃料シール試験】	漏れなし	漏れなし	漏れあり	漏れなし	漏れなし	漏れなし

表 1 の結果より、実施例 1 および実施例 2 は耐熱性、耐寒性、耐燃料油性ともに良好なため、自動車燃料用シール材として好適に使用できるが、比較例 1 は耐燃料油性が劣るため燃料シール試験で、膨潤による O リングのはみ出しによる漏れが発生し、比較例 2 では耐寒性が劣るため低温シール試験で漏れが発生した。また、比較例 3 は耐熱性が十分でなく、また、比較例 6 はゴム弾性を殆ど有していないため、シール材として使用できなかつた。なお、表中の空欄（－）は、本試験片が殆どゴム弾性を有さず、シール材として使用できないため、試験を行わなかつたことを意味する。

請求の範囲

1.

含臭素および/または含ヨウ素化合物に由来する架橋部位を有し、過酸化物架橋可能な共重合体であり、その共重合体の成分単位組成が、

- (a) パーフロロメチルビニルエーテル成分単位 20～23モル%、
- (b) フッ化ビニリデン成分単位 60～70モル%、
- (c) 四フッ化エチレン成分単位 10～20モル%、
- (d) 六フッ化プロピレン成分単位 0～10モル% ((a)～

10 (d) の合計100モル%)、

及び

(e) 架橋部位用として上記(a)～(d)の合計100モル%に対して少量の臭素化および/またはヨウ素化不飽和フロロ炭化水素成分単位、であるフッ素ゴムと、

15 該フッ素ゴム100重量部に対して、

瀝青質微粉末を2～50重量部と、

有機過酸化物を0.5～6重量部と、

多官能性モノマーを1～10重量部と

を含有することを特徴とするフッ素ゴム系シール材用組成物。

20 2.

上記フッ素ゴム系シール材用組成物が、燃料油、潤滑油、作動油などの油類；芳香族炭化水素；脂肪族炭化水素；アルコールのうちいずれかの収容物のシール材形成用として用いられる、請求項1に記載のフッ素ゴム系シール材用組成物。

25 3.

上記フッ素ゴム系シール材用組成物が、自動車燃料用フッ素ゴム系シール材形成用として用いられる、請求項1に記載のフッ素ゴム系シール材用組成物。

4.

上記請求項 1～3 の何れかに記載のフッ素ゴム系シール材用組成物を架橋してなるフッ素ゴム系シール材。

5.

上記フッ素ゴム系シール材が、燃料油、潤滑油、作動油などの油類；芳香族炭化水素；脂肪族炭化水素；アルコールのうちいずれかの収容物のシール材用として用いられる、請求項 4 に記載のフッ素ゴム系シール材。

6.

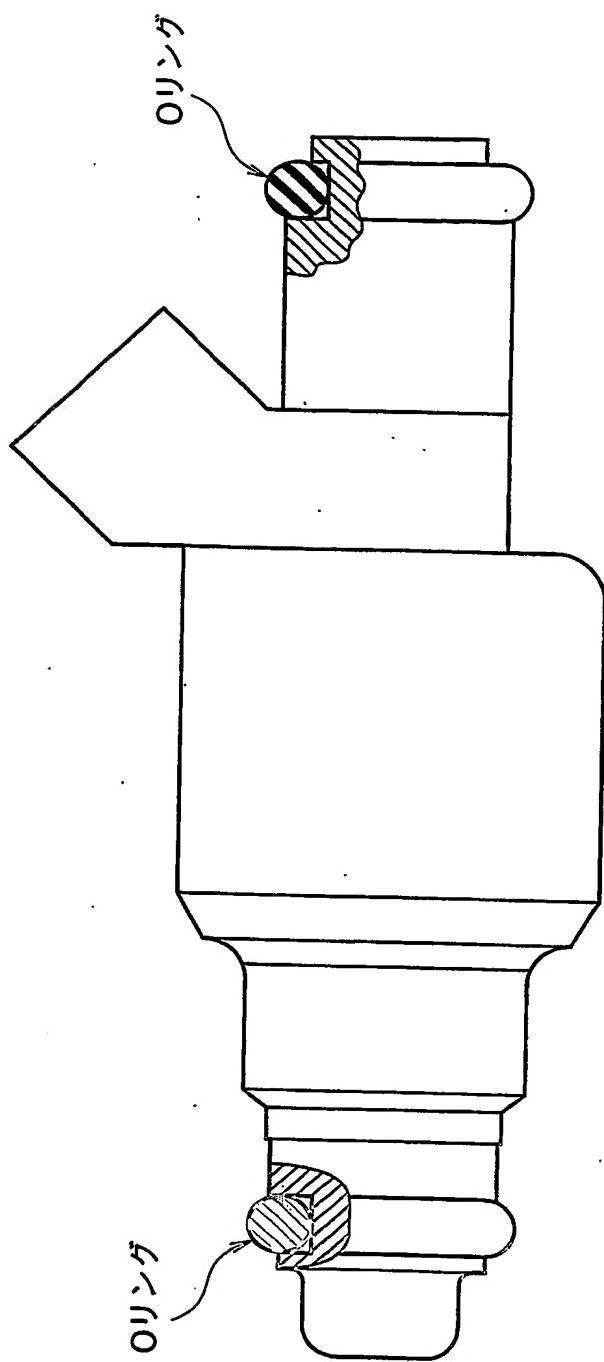
上記フッ素ゴム系シール材が、自動車燃料用フッ素ゴム系シール材用として用いられる、請求項 4 に記載のフッ素ゴム系シール材。

7.

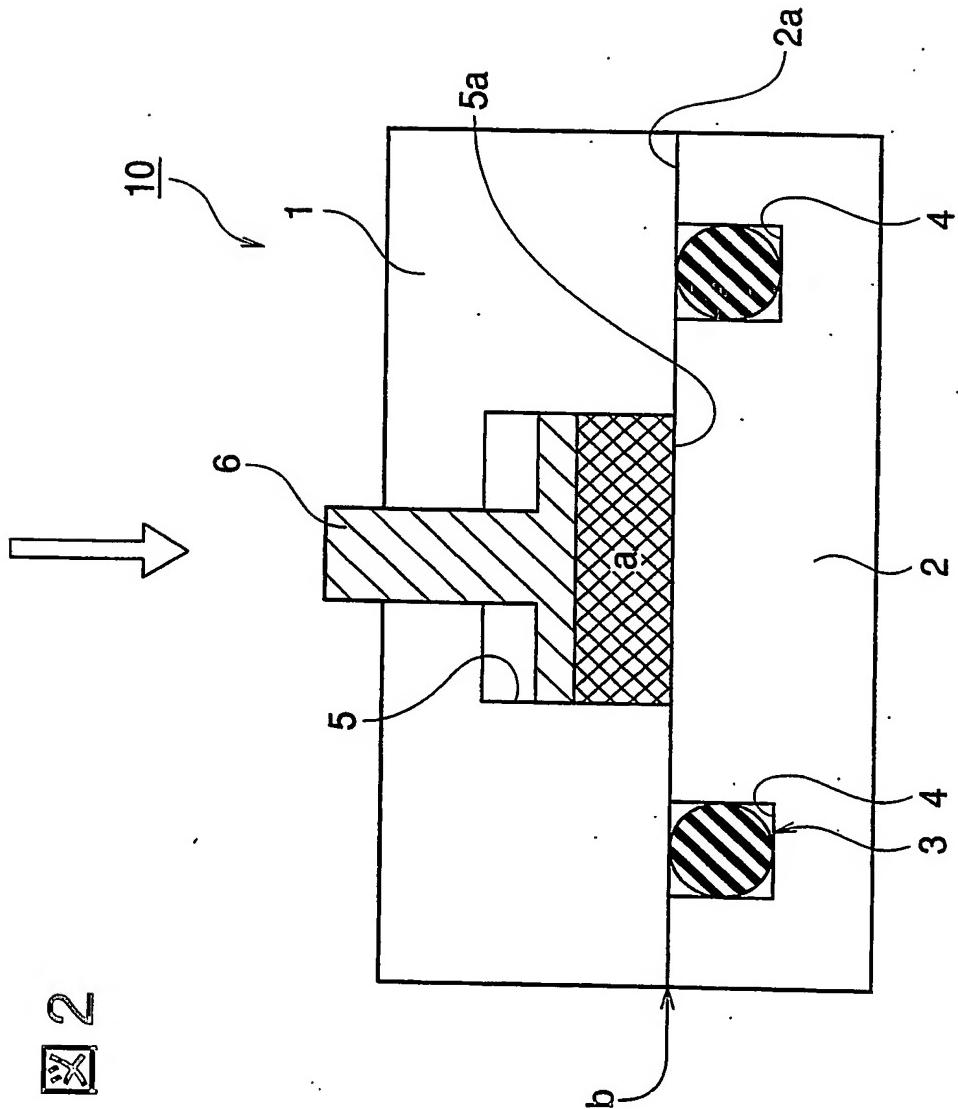
J I S K 6 2 6 1 に規定の T R 試験における、シール材の T R 1 0 値が -2 6 °C 以下であり、かつ、J I S K 6 2 5 8 に規定された、2 5 °C、1 6 8 時間でのメタノールによるシール材の膨潤量が +3 0 % 以内である、
15 請求項 4～6 の何れかに記載の自動車燃料用フッ素ゴム系シール材。

1 / 2

図 1



2 / 2



2
☒

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K3/10, C08L27/12-27/20, C08F214/16-214/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4831085 A (Nippon Mektron, Ltd.), 16 May, 1989 (16.05.89), Claims 1 to 6; column 1, lines 19 to 26; column 5, lines 4 to 54; column 8, line 60 to column 9, line 19; column 11, lines 53 to 67; column 12, lines 38 to 44 & JP 1-158064 A & JP 62-260807 A & DE 3715210 A	1-7
Y	JP 2001-192482 A (NOK Kabushiki Kaisha), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims 1,3,4,7; Par. Nos. [0008], [0015] (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2004 (24.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-56545 A (Nippon Mektron, Ltd.), 12 March, 1991 (12.03.91), Claim 1; page 3, upper left column, lines 10 to 12; page 4, lower left column, lines 3 to 18; page 6, lines 2 to 18 & DE 4023657 A	1-7
Y	EP 834571 A1 (Nippon Mektron, Ltd.), 08 April, 1998 (08.04.98), Claims 1 to 14; page 1, line 41 to page 2, line 22; tables 1, 2 & US 5969066 A & JP 10-101740 A	1-7
Y	JP 10-139970 A (NOK Kabushiki Kaisha), 26 May, 1998 (26.05.98), Claims 1, 2; Par. No. [0001] (Family: none)	2,3,5-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/001215

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C09K3/10, C08L27/12-27/20, C08F214/16-214/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 4831085 A (日本メクトロン株式会社) 1989. 05. 16、請求項1~6, 第1欄第19行~第26行, 第5欄第4行~第54行, 第8欄第60行~第9欄第19行, 第11欄第53行~第67行, 第12欄第38行~第44行 & JP 1-158064 A & JP 62-260807 A & DE 3715210 A	1-7
Y	JP 2001-192482 A (エヌオーケー株式会社) 2001. 07. 17、請求項1, 3, 4, 7, 段落【0008】【0015】(ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V 3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/001215

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 3-56545 A (日本メクトロン株式会社) 1991. 03. 12、特許請求の範囲1, 第3頁左上欄第10行~第12行, 第4頁左下欄第3行~第18行, 第6頁第2行~第18行 & DE 4023657 A	1-7
Y	EP 834571 A1 (日本メクトロン株式会社) 1998. 04. 08、請求項1~14, 第1頁第41行~第2頁第22行, 表1, 表2 & US 5969066 A & JP 10-101740 A	1-7
Y	JP 10-139970 A (エヌオーケー株式会社) 1998. 05. 26、請求項1, 2, 段落【0001】(ファミリーなし)	2, 3, 5-7